

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-290644

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
B 2 1 D 22/20		G 9346-4E		
51/18		G		
51/26		X		
C 0 8 G 63/672	NNG			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-83057

(22) 出願日 平成6年(1994)4月21日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高 橋 浩 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 平 岡 孝 之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 新 美 宏 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆金属板、およびこれからなる絞りしごき缶または絞り缶

(57) 【要約】

【目的】本発明は、絞りしごきまたは絞り成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂が被覆された樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板から形成された絞りしごき缶または絞り缶を提供する。

【構成】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面上または両面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなり、該樹脂組成物被膜は、[A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、[B] (a) 飽和ポリエステル樹脂；50～95重量部、(b) ポリエステルエラストマー；1～30重量部、および(c) アイオノマー樹脂；1～25重量部からなる樹脂組成物層との2層からなることを特徴としている。本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、上記のような樹脂被覆金属板からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属板と、該金属板片面上または両面上に設けられた樹脂被膜とからなり、

この樹脂被膜は、

〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕(a) 飽和ポリエステル樹脂；50～95重量部、

(b) ポリエステルエラストマー；1～30重量部、および(c) アイオノマー樹脂；1～25重量部からなる樹脂組成物層との2層からなるとともに、

上記樹脂組成物層〔B〕が上記金属板に接するように積層されていることを特徴とする樹脂被覆金属板。

【請求項 2】〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕樹脂組成物層とは、膜厚比が〔A〕層：〔B〕層＝2：1～1：9であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項 3】前記(b) ポリエステルエラストマーは、

(b-1) (i) テレフタル酸を50モル%以上含有するジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される芳香族ポリエステルセグメントと、(i) 分子量が300～6000のポリ（アルキレンオキサ

イド）グリコールからなるポリエーテルセグメントとからなるポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体であるか、または  
(b-2) (i) テレフタル酸を50モル%以上含有するジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される芳香族ポリエステルセグメントと、(i) 脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素数2～10のアルキレングリコールとから誘導される脂肪族ポリエステルセグメントとからなるポリエステル・ポリエステルブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項 4】前記(c) アイオノマー樹脂は、エチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が1価または2価の金属陽イオンで中和されたイオン性塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項 5】前記の〔B〕樹脂組成物層は、前記の各成分(a)、(b)、(c)を、 $[(b) + (c)] / [(a) + (b) + (c)]$ （重量比）が0.05～0.30の量で含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項 6】金属板が鋼板あるいはアルミニウム板であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。

【請求項 7】請求項 1～6のいずれかに記載の樹脂被覆金属板を、樹脂被膜面が缶内面側になるように絞りしごき成形または絞り成形してなる絞りしごき缶または絞り缶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、樹脂被覆金属板およびこ

の樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶または絞り缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂層が積層されてなる樹脂被覆金属板およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶または絞り缶に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ブリキ板などの鋼板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工または絞り加工して得られる絞りしごき缶（以下D I缶という）または絞り缶（DRD缶）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、広く用いられている。

【0003】このようなD I缶およびDRD缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこのような缶を形成する樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭51-130647号公報には、飽和ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。また特開平1-180336号公報には、ポリブチレンテレフタレート層で被覆された鋼板が提案されており、特開平1-192545号公報、特開平2-57339号公報、特開平3-10835号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用鋼板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工および絞り加工に追従する優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。また保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに、飲料の味に影響を及ぼさないすなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用鋼板に被覆される樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工または絞り加工時に樹脂被膜中にピンホールを生じることがあった。また製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

## 【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごき性あるいは絞り成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂層が積層された樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶または絞り缶を提供することを目的としている。

## 【0007】

【発明の概要】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面上または両面上に設けられた樹脂被膜

とからなり、この樹脂被膜は、

〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕(a) 飽和ポリエステル樹脂；50～95重量部、  
(b) ポリエステルエラストマー；1～30重量部、および  
(c) アイオノマー樹脂；1～25重量部からなる樹脂  
組成物層との2層からなるとともに、上記樹脂組成物層  
〔B〕が上記金属板に接するように積層されていること  
を特徴としている。

【0008】前記の〔B〕樹脂組成物層は、各成分(a)  
、(b)、(c)を、 $\{(b) + (c)\} / \{(a) + (b) + (c)\}$  (重量比) が0.05～0.30の量で含有してい  
ることが好ましい。

【0009】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶  
は、上記のような樹脂被覆金属板から形成されている。

【0010】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係る樹脂被覆金属  
板、およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶ま  
たは絞り缶について説明する。

【0011】本発明に係る樹脂被覆金属板は、金属板  
と、金属板片面上または両面上に設けられた樹脂組成物  
被膜とからなる。本発明では、金属板として、一般的に  
缶用途に用いられている従来公知の金属が広く用いら  
れ、具体的に、表面が公知の方法でSn（錫）メッキさ  
れた鋼板（ブリキ）、錫無し鋼板（ティンフリースチー  
ル、電解クロム酸処理鋼板）あるいはアルミニウム板な  
どが用いられる。

【0012】この金属板は、厚さが、通常0.01～5  
mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片  
面上または両面上には、

〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕(a) 飽和ポリエステル樹脂；50～95重量部、  
(b) ポリエステルエラストマー；1～30重量部、およ  
び(c) アイオノマー樹脂；1～25重量部からなる樹脂  
組成物層との2層からなる樹脂被膜が形成されている。

【0013】本発明で用いられる〔A〕結晶性飽和ポリ  
エステル樹脂および(a) 飽和ポリエステル樹脂は、ジカ  
ルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単  
位から形成されている。

【0014】本発明で用いられる〔A〕結晶性飽和ポリ  
エステル樹脂を形成しているジカルボン酸成分は、ジカ  
ルボン酸成分を100モル%としたときに、テレフタル  
酸99～80モル%、好ましくは95～85モル%と、  
イソフタル酸1～20モル%、好ましくは5～15モル  
%とからなっていることが望ましい。

【0015】また〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂を  
形成しているジヒドロキシ成分としては、具体的には、  
エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピ  
レングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメ  
チレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレ  
ングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレ

ングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの脂  
肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0016】上記のような〔A〕結晶性飽和ポリエステル  
は、発明の目的を損なわない範囲で、トリメシン酸、  
ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチコ  
ールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリ  
ールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少  
量、たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0017】本発明で用いられる〔A〕結晶性飽和ポリ  
エステルは、実質上線状であり、このことは該飽和ポリ  
エステルが、o-クロロフェノールに溶解することによっ  
て確認される。

【0018】本発明で用いられる〔A〕結晶性飽和ポリ  
エステルは、o-クロロフェノール中で25℃で測定した  
極限粘度 $[\eta]$ が、それぞれ通常0.5～1.4dl/  
g、好ましくは0.5～1.0dl/g、さらに好ましく  
は0.6～1.0dl/gであることが好ましい。

【0019】このような極限粘度 $[\eta]$ を有する飽和ポリ  
エステルは、熔融成形性および絞りしごき成形性に優  
れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて  
好ましい。

【0020】本発明で用いられる〔A〕結晶性飽和ポリ  
エステル樹脂は、ガラス転移温度( $T_g$ )が、通常50  
～120℃、好ましくは60～100℃であり、低温結  
晶化温度( $T_c$ )が、通常130～210℃、好ましく  
は140～200℃であり、結晶融解温度( $T_m$ )が、  
通常210～265℃、好ましくは220～260℃で  
あることが望ましい。

【0021】本発明で用いられる〔A〕結晶性飽和ポリ  
エステル樹脂は、X線回折法によって測定される結晶化  
度が、5～75%、好ましくは10～60%であること  
が望ましい。

【0022】上記のような組成を有する本発明で用いら  
れる〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂は、加工性に優  
れているとともに、この〔A〕結晶性飽和ポリエステル  
樹脂から形成される被膜は、テレフタル酸とエチレング  
リコールとから誘導される従来公知のポリエステル樹脂  
から形成される被膜に比べて、テルペン系臭気を吸着し  
にくく、保香性に優れている。

【0023】本発明において、〔B〕樹脂組成物層を形  
成する際に用いられる(a) 飽和ポリエステル樹脂は、テ  
レフタル酸またはそのエステル誘導体（例えば低級アル  
キルエステル、フェニルエステルなど）などのジカルボ  
ン酸と、エチレングリコールまたはそのエステル誘導体  
（例えばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドな  
ど）などのジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単  
位から形成されている。

【0024】この(a) 飽和ポリエステル樹脂は、他のジ  
カルボン酸および/または他のジヒドロキシ化合物から  
誘導される構成単位を40モル%以下の量で含有してい

てもよい。

【0025】テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、具体的に、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0026】これらのテレフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体として用いてもよい。またエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール；ビスフェノール類、ヒドロキノン、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0027】これらのジヒドロキシ化合物は、そのエステル誘導体として用いてもよい。また本発明で用いられる（a）飽和ポリエステル樹脂は、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでもよい。

【0028】このような（a）飽和ポリエステル樹脂は、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、*o*-クロロフェノールに溶解することによって確認される。本発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂は、*o*-クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5~1.4dl/g、好ましくは0.5~1.0dl/g、さらに好ましくは0.6~1.0dl/gであることが望ましい。

【0029】このような極限粘度 $[\eta]$ を有する（a）飽和ポリエステルは、熔融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて好ましい。

【0030】本発明で用いられる（a）飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が、通常50~120℃、好ましくは60~100℃であることが望ましい。この（a）飽和ポリエステル樹脂は、非晶性であっても結晶性であってもよく、結晶性である場合には、結晶融解温度（ $T_m$ ）が、通常210~265℃、好ましくは220~260℃であり、低温結晶化温度（ $T_{cc}$ ）が、通常130~210℃、好ましくは140~200℃であることが望ましい。

【0031】本発明で「B」樹脂組成物層を形成してい

る（b）ポリエステルエラストマーとしては、従来公知のポリエステルエラストマーが制限されることなく用いられるが、このポリエステルエラストマーは結晶性であって高融点を有するハードセグメントと、ソフトセグメントとを有する熱可塑性エラストマーであって、このハードセグメントが（i）芳香族ポリエステルからなり、ソフトセグメントが（ii）ポリエーテルまたは（iii）脂肪族ポリエステルからなる（b-1）ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体または（b-2）ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体であることが望ましい。

【0032】このような（b-1）ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体または（b-2）ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体は、（i）芳香族ポリエステルと、（ii）ポリエーテルまたは（iii）脂肪族ポリエステルとを、公知の方法により共縮合させて得られる。

【0033】本発明で用いられる（b-1）ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体または（b-2）ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体を形成している（i）芳香族ポリエステルセグメントは、芳香族ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位からなっている。

【0034】芳香族ジカルボン酸としては、具体的に、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸などが挙げられる。これらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0035】またジヒドロキシ化合物としては、具体的に、エチレングリコール、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物、*p*-キシレングリコールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。これらは、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0036】（i）芳香族ポリエステルセグメントは、テレフタル酸と1種のアルキレングリコールとのホモポリエステルであってもよく、ジカルボン酸成分とジヒドロキシ成分とのいずれか一方が2種以上からなるか、あるいは両成分がそれぞれ2種以上からなる共重合ポリエステルであってもよい。

【0037】本発明で用いられる（b-1）ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体および（b-2）ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体を形成している（i）芳香族ポリエステルセグメントは、ジカルボン酸成分を100モル%とするときに、テレフタル酸を50モル%以上の量で含有するジカルボン酸成分と、炭素数2~10のアルキレングリコールからなるジヒドロキシ成分とから形成されていることが好ましい。

【0038】（b-1）ポリエステル・ポリエーテルブロッ

ク共重合体を形成する(ii)ポリエーテルセグメントは、分子量が300~6000のポリ(アルキレンオキサイド)グリコールから形成される。このようなポリ(アルキレンオキサイド)グリコールとしては、具体的に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。

【0039】また(b-2)ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体を形成する(iii)脂肪族ポリエステルセグメントは、脂肪族ジカルボン酸成分と、炭素数2~10のアルキレングリコールとから誘導される構成単位からなる。

【0040】脂肪族ジカルボン酸としては、具体的に、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などが挙げられる。炭素数2~10のアルキレングリコールとしては、具体的には、上記に(i)芳香族ポリエステルセグメントを形成するジヒドロキシ化合物として示したものが挙げられる。

【0041】本発明において、[B]樹脂組成物層を形成する際に用いられる(b)アイオノマー樹脂としては、従来公知のアイオノマー樹脂が広く用いられるが、このアイオノマー樹脂は、エチレンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩である。

【0042】この $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、炭素数3~8の不飽和カルボン酸、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステルなどが挙げられる。

【0043】このようなエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属陽イオンとしては、具体的に、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Pb}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ などの1~2価の金属陽イオンが挙げられる。また金属陽イオンで中和されていない残余のカルボキシル基の一部は、低級アルコールでエステル化されていてもよい。

【0044】本発明で用いられる(b)アイオノマー樹脂は、上述のようにエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体の金属塩であるが、金属塩を形成するためのエチレン・不飽和カルボン酸との共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、80~99モル%、好ましくは85~98モル%であり、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位(カルボキシル基を有する構成単位)を1~20モル%、好ましくは2~15モル%の量で含有している。

【0045】本発明で用いられる(b)アイオノマー樹脂では、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が、具体的には15~100%のカルボキシル基が中和されている。この中和度は、好ましくは20~80%、さらに好ましくは30~

70%であり、このような中和度の(b)アイオノマー樹脂から形成される組成物は、溶融押出性に優れている。

【0046】このような(b)アイオノマー樹脂としては、具体的には、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの1価または2価の金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0047】これらのうち、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合体(カルボキシル基を有する構成単位が2~15モル%)中のカルボキシル基の30~70%が、Naなどの1価の金属イオンで中和されたものが好ましく用いられる。

【0048】これらアイオノマー樹脂としては、“ハイミラン”(商品名:三井デュポンポリケミカル社製)などの市販品を使用することができる。本発明において、

[B]樹脂組成物層は、上記のような(a)飽和ポリエステル樹脂と(b)ポリエステルエラストマーと(c)アイオノマー樹脂との合計は100重量部としたときに、(a)飽和ポリエステル樹脂を50~95重量部、好ましくは60~90重量部の量で、(b)ポリエステルエラストマーを1~30重量部、好ましくは1~20重量部の量で、(c)アイオノマー樹脂を1~25重量部、好ましくは5~20重量部の量で含有している。

【0049】さらに[B]樹脂組成物層は、上記のような(a)、(b)および(c)を、 $[(b) + (c)] / [(a) + (b) + (c)]$ (重量比)が0.05~0.30好ましくは0.10~0.25となる量で含有していることが望ましい。

【0050】[B]樹脂組成物層は、上記のような量比の(a)、(b)、(c)成分からなると、ピンホールのない被膜を形成できるとともに金属板への密着性に優れ、さらに衝撃強度にも優れる。なお上記の量比が、0.05未満であると、金属板への密着性および衝撃強度が不十分なことがあり、一方0.30を超えると成形時にゲルが発生しやすく、ピンホールのある被膜が形成されることがある。

【0051】上記のような樹脂組成物は、従来公知の樹脂組成物の調製方法により調製することができ、具体的には、(a)飽和ポリエステル樹脂と(b)ポリエステルエラストマーと(c)アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダーパンバリーミキサーなどで熔融混合することにより調製することができる。

【0052】本発明において、金属板上に積層される樹脂被膜は、上記のような[A]結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、[B]樹脂組成物層との2層からなるととも

に、この樹脂組成物層〔B〕が上記金属板に接するように積層されている。

【0053】このように積層された樹脂層の厚さは、2層の合計で、通常5～500 $\mu$ m、好ましくは10～100 $\mu$ m、特に好ましくは20～60 $\mu$ mである。またこれら〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、〔B〕樹脂組成物層との2層の膜厚比は、〔A〕層：〔B〕層＝2：1～1：9であることが好ましい。

【0054】上記のような本発明に係る樹脂被覆金属板は、たとえば以下のように製造される。

(1)〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂と上記のように調製された〔B〕樹脂組成物とを、2層押出Tダイにより金属板上に〔B〕樹脂層が金属板に接するように同時に押し出す。

【0055】(2)一旦〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と〔B〕樹脂組成物層とからなるフィルムを形成し、このフィルムと金属板とを〔B〕樹脂組成物層が金属板に接するように貼り合わせる。

【0056】(3)また金属板上に〔B〕樹脂組成物層を形成し、次いでこの〔B〕樹脂組成物層上に〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層を形成することもできる。上記のように金属板上に樹脂層を被覆するに際しては、押出機から熔融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂被膜は、急冷することが好ましい。

【0057】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面上または両面上に、〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と〔B〕樹脂組成物層とが上記のような膜厚比でかつ〔B〕樹脂組成物層が金属板に接するように積層された被膜とからなり、優れた耐衝撃性を有するとともに成形性など特に絞りしごきおよび絞り成形性に優れ、成形時に被膜中にピンホールを生じることなく均一に加工される。またこの樹脂被膜は、金属板との密着性にも優れ、成形時の加工追従性に優れるため、外観に優れた缶が得られる。

【0058】本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、このような樹脂被覆金属板が絞りしごき加工または絞り加工されてなる。絞りしごき缶(DI缶)または絞り缶(DRD缶)を製造する方法は、上記のような樹脂被覆金属板を、樹脂被膜面が缶の内容物と接触するように絞りしごき成形または絞り成形されれば、特に製缶方法は限定されず公知の各種の方法が採用できる。最も一般的な方法としては、しごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工する方法により製造することができる。

【0059】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下に行うことができる。

ブランク径 …120～150mm

絞り条件 …1段絞り比  $H/D=20\sim40/70\sim95$ mm $\phi$

2段絞り比  $H/D=30\sim60/50\sim80$ mm $\phi$

絞りしごき径…3段アイアニング 50～80mm $\phi$

総しごき率 …60～80%

本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、金属板上に〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と〔B〕樹脂組成物層との2層の被膜が〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層が缶の内容物と接するように形成されており、特にテルペン系臭気の吸着が少なく、フレーバー性(保香性)に優れているとともに、被膜中にピンホールなどがなく、内容物の長期保存性に優れる。

10 【0060】

【発明の効果】本発明に係る樹脂被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性に優れており、絞りしごき成形性または絞り成形性に優れ、成形加工時の樹脂の追従性に優れており、外観に優れた缶を形成しうる。

【0061】また本発明に係る絞りしごき缶または絞り缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

20 【0062】本発明に係る絞りしごき缶またはしごき缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の香り、フレーバー性(保香性)などの保存性にも優れている。

【0063】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0064】

30 【実施例1～13】表1に示す〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂と、表1に示すような組成を有する〔B〕(a)飽和ポリエステル樹脂、(b)ポリエステルエラストマー(ハイトレル4057、東レデュポン社製、商品名)および(c)アイオノマー樹脂(ハイミラン1707：三井デュポン株式会社、商品名)とからなる樹脂組成物とを、両面に片面あたり2.8g/m<sup>2</sup>のSnめっきが施された銅板(板厚み0.30mm、硬度T-1相当)の片面のSnめっき層上に、2種2層押出Tダイを用いて、表1に示す膜厚比で〔B〕層が銅板と接するようにして30 $\mu$ mの合計膜厚で被覆した。

40 【0065】なお〔A〕層の厚みは6 $\mu$ mであり、〔B〕層の厚みは24 $\mu$ mであった。このときのTダイでの樹脂溶解温度は265～300℃であり、被覆時の銅板温度は、150～200℃であった。またTダイで樹脂が被覆された銅板は10秒以内に100℃以下まで急冷した。

50 【0066】表2に、〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂と(a)飽和ポリエステル樹脂の各固有粘度[dI/g]を示すとともに、〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂と〔B〕樹脂組成物とのそれぞれのT<sub>g</sub>(ガラス転移温度)、T<sub>m</sub>(融点)、T<sub>cc</sub>(低温結晶化温度)、Q T<sub>cc</sub>

## 11

(冷却結晶化熱量)、 $Q_{Tm}$  (融解熱量) を示す。

【0067】なお  $T_g$ 、 $T_m$ 、 $T_{cc}$ 、 $Q_{Tcc}$ 、 $Q_{Tm}$  は、示差熱分析計 (Perkin Elmer-7型) を用いて  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で測定した。冷結晶化熱量  $[J/g]$  は、示差熱分析計 (Perkin Elmer-7型) を用いて  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で測定したときに観察される結晶化による発熱量であり、融解熱量  $[J/g]$  は示差熱分析計 (Perkin Elmer-7型) を用いて  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で測定したときに観察される樹脂の融解による吸熱量である。

【0068】このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、缶内面が樹脂被覆面となるようにして下記のような成形条件で、絞りしごき加工を行って絞りしごき缶 (D I 缶) を製造した。

【0069】<成形条件>

1. 絞りしごき加工直前の樹脂温度: 常温
2. ブランク径:  $137\text{mm}$
3. 絞り条件: 1段絞り比  $H/D=33/86\text{mm}\phi$   
2段絞り比  $H/D=50/65\text{mm}\phi$
4. しごきポンチ径: 3段アイアニング  $65.5\text{mm}\phi$
5. 総しごき率:  $70.5\%$

<缶内面 (樹脂被覆面) の硫酸銅試験> 得られた D I 缶について、以下のような硫酸銅試験を行った。

【0070】缶の中に硫酸  $20\text{g}/\text{リットル}$ 、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $50\text{g}/\text{リットル}$  を含む  $\text{Cu}$  の化学メッキ液を入れて  $10\text{分間}$  放置し、液を除去、水洗した後、析出した  $\text{Cu}$  を観察した。

【0071】缶内面の樹脂層に欠如 (ピンホール) があれば、欠如部から鉄が溶出して、 $\text{Cu}$  が置換メッキされる。

<樹脂組成物被膜の耐衝撃性の評価>

(i) 衝撃後電流試験

製缶後に、乾燥、印刷、焼き付け工程などにより缶が加熱される状態を想定して、以下のように樹脂被覆鋼板を加熱した後、衝撃後電流試験を行った。

## 12

【0072】樹脂被覆鋼板を  $210^\circ\text{C}$ 、 $10\text{分}$  のオーブンで加熱した後、常温まで冷却し、樹脂組成物を被覆していない鋼板側から  $30\text{cm}$  の高さから  $2.0\text{kg}$  の鉄球を落とした。凸状に膨らんだ側が上面となるように鋼板を底面にして、鋼板の端に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成した後、凸状に膨らんだ側に  $1.0\%$  食塩水を入れ、鋼板を陽極とし、膨らみの近くに設置した白金を陰極として  $+6\text{V}$  の電圧をかけたときに流れる電流値 ( $\text{mA}$ ) を測定した。

10 【0073】(ii) 密着性試験

缶内面被覆樹脂の  $S_n$  めっき鋼板への密着性は次のように評価した。常温の樹脂被覆鋼板を、クエン酸  $1.5\%$ 、食塩  $1.5\%$  水溶液 (UCC 液) に  $24\text{時間}$  浸した後、フィルムのはがれた長さを測定し、その長さ ( $\text{mm}$ ) で評価した。

【0074】 $0.0\text{mm}$  を◎とし、 $0.0\sim 0.5$  を○とし、 $0.5\sim 2.0$  を△とし、 $2.0\sim$  を×とした。硫酸銅試験、衝撃後電流試験、密着性試験の結果を表3に示す。

20 【0075】

【比較例1~3】実施例において、[B] 樹脂組成物を表1に示すような樹脂組成物に代えた以外は、実施例と同様にして樹脂被覆鋼板を得た。

【0076】原料としての飽和ポリエステル樹脂の固有粘度  $[\text{dl/g}]$  および樹脂組成物の  $T_g$ 、 $T_m$ 、 $T_c$ 、 $Q_{Tc}$ 、 $Q_{Tm}$  を、表1に示す。こうして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、実施例1と同様にして缶内面が樹脂被覆面となるようにしてそれぞれ絞りしごき加工して、絞りしごき缶 (D I 缶) を製造した。

30 【0077】得られた D I 缶について、実施例1と同様にして硫酸銅試験、衝撃後電流試験、密着性試験を行った。結果を表2に示す。

【0078】

【表1】

表1

		(a) 飽和ポリエステル樹脂	(b) ポリエステルエラストマー樹脂	(c) アイオノマー樹脂	配合比(重量%)		
					(a)	(b)	(c)
実施例1	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例2	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	85	5	10
実施例3	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	88	2	10
実施例4	B層	EG/CHDM=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例5	B層	EG/CHDM=70/30 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例6	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例7	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	85	5	10
実施例8	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	88	2	10
実施例9	B層	EG/CHDM=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例10	B層	EG/CHDM=70/30 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例11	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	デカン2酸 co-PET	ハイミラン 1707	80	10	10
実施例12	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	デカン2酸 co-PET	ハイミラン 1707	85	5	10
実施例13	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	ハイミラン 1707	85	5	10
比較例1	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	ハイトレル 4057	—	90	10	—
比較例2	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	—	ハイミラン 1707	96	2	2
比較例3	B層	TA/IA=90/10 モル%コポリマー	—	ハイミラン 1706	60	20	20

【0079】\*1) [A] 結晶性ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分を100モル%とする。イソフタル酸以外のジカルボン酸成分はテレフタル酸である。

\*2) 飽和ポリエステル樹脂；ジカルボン酸成分が2種以上からなるとき、TA…テレフタル酸と、IA…イソフタル酸とのモル比（ただしこれらの合計を100モル%とする）

\*3) 飽和ポリエステル樹脂；ジヒドロキシ成分が2種以上からなるとき、EG…エチレングリコールと、CHDM…シクロヘキサジメタノールとのモル比（ただしこれらの合計を100モル%とする）。

\*4) ホモPET；テレフタル酸とエチレングリコールとのホモポリエステル

\*5) ポリエステルエラストマー；ハイトレル4057

（東レデュポン社製）

ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体

ポリエステル組成；酸成分 テレフタル酸/イソフタル酸、グリコール成分 1,4-ブタンジオール、ポリエーテル；ポリブチレンオキサライド

\*6) デカン2酸共重合ポリエステル；ポリエステル・ポリエステルブロック共重合体

酸成分 テレフタル酸/デカン2酸、グリコール成分 1,4-ブタンジオール

\*7) アイオノマー樹脂；ハイミラン1707（三井デュポンケミカル社製、Naタイプ）

【0080】

【表2】

表 2

		溶融前 の [η]	DSC				
			T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Q <sub>Tcc</sub> (J/g)	Q <sub>Tm</sub> (J/g)
実施例 1	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	6 3	1 2 3	2 2 7	9	2 4
実施例 2	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	6 5	1 2 4	2 2 9	1 0	2 6
実施例 3	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	6 6	1 2 5	2 3 0	1 0	2 7
実施例 4	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	7 0	1 2 6	2 3 1	1 2	2 3
実施例 5	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	7 1	—	—	—	—
実施例 6	A層	1. 1	7 3	1 6 9	2 5 2	3 1	3 9
	B層	0. 8	6 3	1 2 3	2 2 7	9	2 4
実施例 7	A層	1. 1	7 3	1 6 9	2 5 2	3 1	3 9
	B層	0. 8	6 5	1 2 4	2 2 9	1 0	2 6
実施例 8	A層	1. 1	7 3	1 6 9	2 5 2	3 1	3 9
	B層	0. 8	6 6	1 2 5	2 3 0	1 0	2 7
実施例 9	A層	1. 1	7 3	1 6 9	2 5 2	3 1	3 9
	B層	0. 8	7 0	1 2 6	2 3 1	1 2	2 3
実施例 10	A層	1. 1	7 3	1 6 9	2 5 2	3 1	3 9
	B層	0. 8	7 1	—	—	—	—
実施例 11	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
実施例 12	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	7 0	1 2 6	2 3 1	1 2	2 3
実施例 13	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	0. 8	6 6	1 2 5	2 3 4	2 0	2 9
比較例 1	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	1. 1	6 6	1 2 7	2 3 1	2 1	2 9
比較例 2	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	1. 1	7 0	1 2 7	2 3 8	2 6	2 8
比較例 3	A層	1. 1	7 2	1 6 7	2 2 3	2 0	2 2
	B層	1. 1	7 0	1 4 9	2 1 8	6	9

[0081]

【表3】

表3

	硫酸銅試験結果 (銅析出観察)	衝撃後電流試験 (mA/缶)	密着性試験	総合評価
実施例1	無	0.0~0.0	○	◎
実施例2	無	0.0~0.0	○	◎
実施例3	無	0.0~0.1	△	○
実施例4	無	0.0~0.0	○	◎
実施例5	無	0.0~0.0	○	◎
実施例6	無	0.0~0.0	○	○
実施例7	無	0.0~0.0	○	◎
実施例8	無	0.0~0.3	△	△
実施例9	無	0.0~0.0	○	◎
実施例10	無	0.0~0.0	○	◎
実施例11	無	0.0~0.3	△	△
実施例12	無	0.0~0.0	○	◎
実施例13	無	0.0~0.1	○	◎
比較例1	有	8.9~24.9	△	×
比較例2	有	10.2~22.4	×	×
比較例3	有	8.3~15.4	△	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08G 63/91

C08L 67/02

C09D 167/02

//C08L 67/02

23:26)

識別記号

NLL

LNZ

PKZ

庁内整理番号

FI

技術表示箇所